

中华人民共和国地方计量技术规范

JJF (冀) 3030—2023

酸值测定仪校准规范

Calibration Specification for
Acid Number Testers

2023 - 05 - 31 发布

2023 - 07 - 01 实施

河北省市场监督管理局 发布

酸值测定仪校准规范

Calibration Specification for
Acid Number Testers

JJF (冀) 3030—2023

归口单位：河北省市场监督管理局

起草单位：河北省计量监督检测研究院

天津市计量监督检测科学研究院

北京市计量检测科学研究院

保定市建通电器制造有限公司

本规范委托河北省计量监督检测研究院负责解释

本规范主要起草人：

宋增良（河北省计量监督检测研究院）

王晓冰（河北省计量监督检测研究院）

王志鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

刘 冉（北京市计量检测科学研究院）

参加起草人：

郭 硕（河北省计量监督检测研究院）

张 锐（河北省计量监督检测研究院）

冯金淼（河北省计量监督检测研究院）

王兴原（保定市建通电器制造有限公司）

目 录

引 言	II
1 范围	1
2 引用文件	1
3 术语	1
4 概述	1
5 计量特性	1
6 校准条件	2
6.1 环境条件	2
6.2 测量标准及其他设备	2
7 校准项目和校准方法	2
7.1 示值误差	2
7.2 测量重复性	3
8 校准结果表达	3
9 复校时间间隔	4
附 录 A	5
附 录 B	6
附 录 C	7

引 言

本规范依据 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》进行编制。

本规范主要参考 GB/T 264-1983《石油产品酸值测定法》、GB/T 28552-2012《变压器油、汽轮机油酸值测定法（BTB 法）》制定而成。

本规范为首次发布。

酸值测定仪校准规范

1 范围

本规范适用于颜色指示剂法测量石油产品中酸值的酸值测定仪的校准。其他原理的酸值测定仪可以参照执行。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 264-1983 石油产品酸值测定法

GB/T 28552-2012 变压器油、汽轮机油酸值测定法（BTB 法）

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 术语

酸值 acid number

中和 1 g 石油产品中酸性组分所需的氢氧化钾的质量（mg），单位 mg/g（以 KOH 计）。

4 概述

酸值测定仪（简称仪器）的工作原理是采用萃取液萃取出油样中酸性组分，用乙醇中氢氧化钾标准溶液进行滴定，根据指示剂颜色的变化判断终点，计算样品中的酸值。

仪器主要由萃取单元、滴定单元、光电检测单元、信号处理单元和显示单元等组成，其结构示意图如图 1 所示。

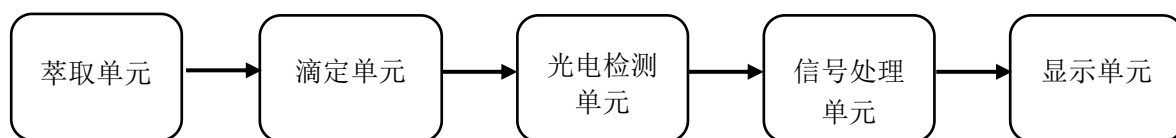


图1 酸值测定仪结构示意图

5 计量特性

仪器的计量特性见表 1。

表 1 计量特性及技术指标

校准项目	计量特性	
	$x \leq 0.1 \text{ mg/g}$	$x > 0.1 \text{ mg/g}$
最大允许误差	$\pm 0.05 \text{ mg/g}$	$\pm 15 \%$
测量重复性	$\leq 5 \%$	
注：以上指标不用于合格性判别，仅供参考。		

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 温度：(10~35) °C；

6.1.2 相对湿度：不大于 80 %；

6.1.3 供电电源：交流电压 (220±22) V，(50±0.5) Hz；

6.1.4 仪器周围应无影响仪器正常工作的电磁场，无易燃易爆物品和腐蚀性气体，仪器应置于平稳的工作台上，且避免光线直射。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 有证标准物质

根据被校准仪器的实际使用范围，选择适用的石油产品酸值标准物质，扩展不确定度应符合表 2 要求。

表 2 酸值标准物质的要求

酸值含量范围	扩展不确定度 ($k=2$)
$x \leq 0.1 \text{ mg/g}$	不大于 0.015 mg/g
$x > 0.1 \text{ mg/g}$	不大于 5 % (相对)

6.2.2 电子天平：准确度①级，分度值不大于 0.1 mg。

6.2.3 进样器：5 mL。

7 校准项目和校准方法

7.1 示值误差

仪器开机预热，运行测量程序，仪器自动开始预滴定，预滴定结束后，仪器进入待机状态。选取 3 种不同浓度的酸值标准物质进行测量，按照仪器说明书中称样质量要求，用洁净干燥的进样器抽取一定体积的酸值标准物质，置于天平称重后注入样品杯，再次

称量进样器，通过减量法得到注入酸值标准物质的质量，将其输入仪器测量系统后开始测定，每个浓度点重复测量 3 次，记录仪器测量值。当测量值 $x \leq 0.1 \text{ mg/g}$ 时，按式 (1) 计算仪器酸值示值误差；当测量值 $x > 0.1 \text{ mg/g}$ 时，按式 (2) 计算仪器酸值示值误差。

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (1)$$

$$\Delta x_r = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

Δx ——仪器示值误差，mg/g；

Δx_r ——仪器相对示值误差，%；

\bar{x} ——3 次测量值的算术平均值，mg/g；

x_s ——酸值标准物质的标准值，mg/g。

7.2 测量重复性

按照 7.1 的方法，选取中间浓度酸值标准物质重复测量 6 次，记录仪器测量值。按式 (3) 计算相对标准偏差 S_r ，作为仪器的测量重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

s_r ——仪器测量重复性，%；

x_i ——第 i 次测量值，mg/g；

\bar{x} ——测量值的算术平均值，mg/g；

n ——测量次数， $n=6$ 。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；

- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- l) 对校准规范的偏离的说明（如有）；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

9 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议为1年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。当仪器更换了配件及修理后，或对仪器检测数据有怀疑时，应及时校准。

附录 A

酸值测定仪校准原始记录格式

证书编号:

原始记录编号:

送校单位:		校准地点:	
制造厂:	仪器型号:	仪器编号:	
环境温度:	环境湿度:	校准依据:	
校准日期:	校准员:	核验员:	
测量标准及其他设备	编号	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	有效期

一、示值误差

酸值含量标准值 mg/g	测量值 mg/g			平均值 mg/g	示值误差
	1	2	3		

二、测量重复性

酸值含量标准值 mg/g	测量值 mg/g						平均值 mg/g	重复性 %
	1	2	3	4	5	6		

附录 B

校准证书内页格式

证书编号：××××——××××

校准结果

一、示值误差：

标准值 mg/g	测量值 mg/g	示值误差	扩展不确定度

二、测量重复性：

以下空白

附录 C

示值误差测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：温度：（10~35）℃；相对湿度：不大于 80 %。

C.1.2 校准用标准物质：标准值为 0.052 mg/g, $U=0.011$ mg/g, $k=2$ ；标准值为 0.500 mg/g, $U=0.025$ mg/g, $k=2$ 。

C.1.3 测量方法：按 7.1 进行示值误差的校准。

C.2 测量模型

$$\Delta x = \bar{x} - x_s \quad (\text{C.1})$$

式中：

Δx ——仪器示值误差，mg/g；

\bar{x} ——3 次测量值的算术平均值，mg/g；

x_s ——酸值含量标准值，mg/g。

C.3 不确定度传播律

测量量 \bar{x} 与 x_s 彼此不相关，则：

$$u_c^2(\Delta x) = c_1^2 u(\bar{x})^2 + c_2^2 u(x_s)^2 \quad (\text{C.2})$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x}{\partial x_s} = -1$$

C.4 标准不确定度评定

仪器示值误差测量不确定度来源于测量结果平均值引入的不确定度和测量点的标准值引入的不确定度，因各输入量彼此独立不相关，则由式（C.2）得出不确定度计算式（C.3）：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{c_1^2 \times [u(\bar{x})]^2 + c_2^2 \times [u(x_s)]^2} \quad (\text{C.3})$$

式中： $u_c(\Delta x)$ 、 $u(\bar{x})$ 和 $u(x_s)$ 分别是示值误差的合成标准不确定度以及测量平均值、测量点的标准值输入量引入的标准不确定度。

C.4.1 标准不确定度分量来源及其描述

各标准不确定度分量来源及其描述见表 C.1

表 C.1 各标准不确定度分量来源及其描述

标准不确定度分量	不确定度来源	分量描述
$u(\bar{x})$	测量结果平均值引入的标准不确定度	测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x}_n)$
		进样称量引入的标准不确定度 $u(\bar{x}_m)$
$u(x_s)$	标准物质标准值引入的标准不确定度	标准物质标准值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

C.4.2 由 \bar{x} 引入的标准不确定度

\bar{x} 的标准不确定度来源主要为测量重复性引入的标准不确定度和进样称量引入的标准不确定度，分别记为 $u(\bar{x}_n)$ 和 $u(\bar{x}_m)$ 。

C.4.2.1 测量重复性引入的标准不确定度

测量重复性引入的标准不确定度可以通过连续测量得到测量数据，采用 A 类方法进行评定。选择一台性能稳定、工作正常的仪器，分别用标准值为 0.052 mg/g 和 0.500 mg/g 的酸值含量标准物质，按 7.2 进行重复性测量，测量结果见表 C.2 和表 C.3。

表 C.2 重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
测量值 mg/g	0.055	0.062	0.051	0.054	0.057	0.050

计算得到 6 次测量的算术平均值为：0.055 mg/g，按 7.2 公式计算单次测量的实验标准偏差为：0.005 mg/g。

表 C.3 重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
测量值 mg/g	0.509	0.505	0.516	0.496	0.507	0.521

计算得到 6 次测量的算术平均值为：0.509 mg/g，按 7.2 公式计算单次测量的实验标准偏差为：0.009 mg/g。

按 7.1 进行示值误差的校准, 校准结果采用重复测量 3 次的算术平均值, 则标准值为 0.052 mg/g 的酸值含量标准物质由测量重复性引入的标准不确定度为:

$$u(\bar{x}_{n1}) = \frac{0.005}{\sqrt{3}} = 0.0029 \text{ mg/g}; \text{ 标准值为 } 0.500 \text{ mg/g} \text{ 的酸值含量标准物质由测量重复性引}$$

入的标准不确定度为: $u(\bar{x}_{n2}) = \frac{0.009}{\sqrt{3}} = 0.0052 \text{ mg/g}$ 。

C.4.2.2 进样称量引入的标准不确定度

用分度值 $d=0.1 \text{ mg}$ 的分析天平称量 5 g 左右酸值标准物质, 天平检定分度值 $e=1 \text{ mg}$, 示值误差在 $\leq 50 \text{ g}$ 时, 最大允许误差为 $\pm 0.5 e$, 按均匀分布, 取 $k=\sqrt{3}$, 标准分量应重复计算两次, 一次为空盘, 另一次为毛重, 两次称量的相关性很小, 可忽略不计, 则天平称量引入的标准不确定度按下式计算:

$$u(\bar{x}_{m1}) = \frac{\sqrt{2} \times \frac{0.5}{\sqrt{3}}}{5 \times 10^3} \times 100\% \times 0.052 = 0.000004 \text{ mg/g}$$

$$u(\bar{x}_{m2}) = \frac{\sqrt{2} \times \frac{0.5}{\sqrt{3}}}{5 \times 10^3} \times 100\% \times 0.500 = 0.00004 \text{ mg/g}$$

合成 $u(\bar{x}_{n1})$ 和 $u(\bar{x}_{m1})$, 则 0.050 mg/g 测量点由测量结果平均值引入的标准不确定度为: $u_1(\bar{x}) = \sqrt{u(\bar{x}_{n1})^2 + u(\bar{x}_{m1})^2} = \sqrt{0.0029^2 + 0.000004^2} = 0.0029 \text{ mg/g}$

合成 $u(\bar{x}_{n2})$ 和 $u(\bar{x}_{m2})$, 则 0.500 mg/g 测量点由测量结果平均值引入的标准不确定度为: $u_2(\bar{x}) = \sqrt{u(\bar{x}_{n2})^2 + u(\bar{x}_{m2})^2} = \sqrt{0.0052^2 + 0.000004^2} = 0.0052 \text{ mg/g}$

C.4.3 由 x_s 引入的标准不确定度

x_s 的标准不确定度来源主要为标准物质的标准值引入的标准不确定度记为 $u(x_s)$ 。

本不确定度分量来源于酸值标准物质标准值的不确定度, 根据酸值标准物质给出不确定度: 标准值为 0.052 mg/g 的酸值含量标准物质 $U=0.011 \text{ mg/g}$, 包含因子 $k=2$, 标准值为 0.500 mg/g 的酸值含量标准物质 $U=0.025 \text{ mg/g}$, 包含因子 $k=2$, 用 B 类方法进行评定, 则由此引入的标准不确定度 $u(x_s)$ 为:

$$\text{标准值 } 0.052 \text{ mg/g} \text{ 的酸值含量标准物质: } u_1(x_s) = \frac{0.011}{2} = 0.0055 \text{ mg/g}$$

标准值 0.500 mg/g 的酸值含量标准物质： $u_2(x_s) = \frac{0.025}{2} = 0.0125 \text{ mg/g}$

C.4.4 不确定度分量汇总（见表 C.4）

表 C.4 各分量标准不确定度汇总表

测量点	不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度	c_i	$ c_i u(x_i)$
0.052 mg/g	$u_1(\bar{x})$	测量结果平均值引入的标准不确定度	0.0029 mg/g	1	0.0029 mg/g
	$u_1(x_s)$	标准物质标准值引入的标准不确定度	0.0055 mg/g	-1	0.0055 mg/g
0.500 mg/g	$u_2(\bar{x})$	测量结果平均值引入的标准不确定度	0.0052 mg/g	1	0.0052 mg/g
	$u_2(x_s)$	标准物质标准值引入的标准不确定度	0.0125 mg/g	-1	0.0125 mg/g

C.5 合成标准不确定度

按式 (C.3) 计算合成标准不确定度：

0.052 mg/g 测量点示值误差的合成标准不确定度：

$$u_{c1}(\Delta x_1) = \sqrt{c_1^2 \times [u_1(\bar{x})]^2 + c_2^2 \times [u_1(x_s)]^2} = \sqrt{0.0029^2 + 0.0055^2} = 0.0063 \text{ mg/g}$$

0.500 mg/g 测量点相对示值误差的合成标准不确定度：

$$u_{c2}(\Delta x_1) = \frac{\sqrt{c_1^2 \times [u_2(\bar{x})]^2 + c_2^2 \times [u_2(x_s)]^2}}{c} = \frac{\sqrt{0.0052^2 + 0.0125^2}}{0.500} = 2.8\%$$

C.6 扩展不确定度

扩展不确定度的扩展因子 k 通常取 2， $U = ku_c$ ($k=2$)，则 0.052 mg/g 测量点示值误差的扩展不确定度为： $U=0.013 \text{ mg/g}$ ， $k=2$ 。0.500 mg/g 测量点相对示值误差的扩展不确定度为： $U=5.6\%$ ， $k=2$ 。

中华人民共和国
地方计量技术规范
酸值测定仪校准规范
JJF(冀) 3030—2023
河北省市场监督管理局发布